

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-160400  
 (43)Date of publication of application : 10.12.1981

(51)Int.CI. C30B 29/38  
 C30B 19/00  
 // H01L 21/208

(21)Application number : 55-060161 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

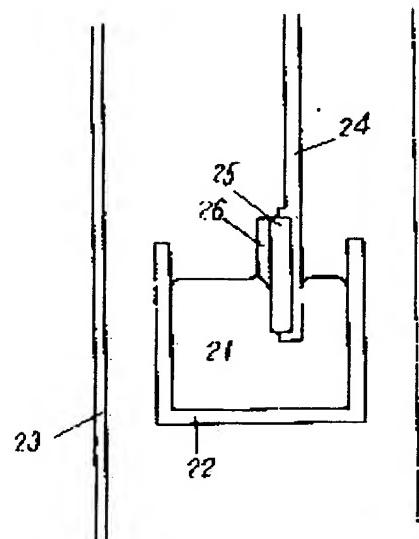
(22)Date of filing : 06.05.1980 (72)Inventor : OKI YOSHIMASA

## (54) GROWING METHOD FOR GALLIUM NITRIDE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To form an epitaxially grown uniform layer on the whole surface of a substrate pulled up from a mixed melt of bismuth and gallium by reacting gallium with ammonia on the free interface of the melt.

**CONSTITUTION:** The interior of a reaction tube 23 is filled with an atmosphere of an inert gas such as N<sub>2</sub>, and a quartz crucible 22 holding a mixed melt 21 of bismuth and gallium is set in the tube 23. A substrate 25 is then immersed in the melt 21, and after heating the whole tube 23 to a high temp., ammonia is added to the atmospheric gas. This state is kept for about 10min, and the substrate is pulled up at about 0.5mm/min rate to obtain a gallium nitride crystal having about 10μm thickness on the substrate surface.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

**BEST AVAILABLE COPY**

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭56-160400

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 30 B 29/38  
19/00  
// H 01 L 21/208

識別記号

序内整理番号  
6703-4G  
6703-4G  
7739-5F

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月10日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 窒化ガリウムの成長方法

⑮ 特 願 昭55-60161  
⑯ 出 願 昭55(1980)5月6日  
⑰ 発明者 大木芳正

川崎市多摩区生田4896番地松下  
技研株式会社内

⑱ 出願人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

⑲ 代理人 弁理士 中尾敏男 外1名

明細書

1. 発明の名称

窒化ガリウムの成長方法

2. 特許請求の範囲

ビスマスとガリウムの混合液に高温でアンモニアを反応させ、基板上に窒化ガリウムをエピタキシャル成長させる方法において、基板を前記混合液自由表面近傍に浸漬し、徐々に引上げながら窒化ガリウムエピタキシャル層を基板表面に成長させることを特徴とする窒化ガリウムの成長方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、青色発光素子用材料として有望視されている窒化ガリウム(GaN)結晶の成長方法に関するものである。

GaNは、それ自体の平面型単結晶インゴットは得られていない。そのため、実用的には、サファイアやスピネルを基板とし、その上でエピタキシャル法によって作成した結晶を用いることが行われている。このとき、エピタキシャル成長の方

法としては、多くは Ga/HCl/NH<sub>3</sub>を用いた気相成長法が用いられており、一応の水準に達しているといえる。しかしこのような気相成長法においては、HClのようを腐蝕性の強いガスを用いるため、設備が大がかりとなりかつその保守に多くの手間がかかる。また多量の反応副生成物が生じ、反応系を汚すことになり、この処理も面倒な作業である。

他方、ビスマス-ガリウム溶媒を用い NH<sub>3</sub>ガス流中で、温度勾配を利用した液相からのエピタキシャル成長の方法も報告されている。この方法は、第1図に示すように、ビスマス-ガリウム溶媒1を入れたるつぼ2の中にサファイアなどの基板3を置く。このるつぼ2にて1000°C以上で同図右に示すように温度勾配を与える。この状態で、NH<sub>3</sub>を供給すると、溶媒1の表面で NH<sub>3</sub>が反応し、N原子が溶媒中を温度勾配によつて拡散し、基板3の表面にて GaN結晶4がエピタキシャル成長する。この方法では、結晶成長速度が最大でも数 μm/hrと極めて小さく、実用的な素子作成のための結晶法とはなり得ない。

本発明は、装置的に気相成長より扱いやすい液相成長法において、上記欠点を改善したエピタキシャル成長法を与えるものである。

本発明は、溶液自由表面近傍での反応を積極的に利用するものであり、かつ大きい面積のエピタキシャル成長をも可能とするものである。すなわち、BiとGaの混合液を用い、これに基板を浸し、約1100°Cの温度に加熱し、雰囲気中NH<sub>3</sub>を拂しながら基板を徐々に引き上げる。このようにすることにより、溶液自由界面でGaとNH<sub>3</sub>が反応してGaNが基板表面にてエピタキシャル成長する。基板を徐々に引上げることにより、基板表面全体にわたって均一なエピタキシャル成長層を得ることができる。

この方法によれば、GaN結晶は常に一定の条件のもとで成長させることができる。気相成長の場合では、GaClとNH<sub>3</sub>の混合のされ方、反応ガスの流れ方などで一枚のウェハー内でも結晶特性のはらつきが大きいのに対し、この方法によれば、均一な成長が可能となる。また装置を大形化すれ

ば連続成長をさせることも可能である。

以下本発明の一実施例について説明する。

#### <実施例1>

第2図は本発明の一実施例を示す。タテ型抵抗加熱炉(図は省略してある。)中に設置された反応管23の内部にBi-Ga液21を入れた石英るつぼ22をおいた。雰囲気ガスとして精製N<sub>2</sub>ガスを用いた石英製の基板ホルダ24によって基板25を支えてある。まず基板25を溶液21中に浸し、炉によって全体を1100°Cに加熱した状態で雰囲気ガス中に10%相当のNH<sub>3</sub>を加えた。この状態で約10分保持した後、基板ホルダ24を毎分0.5mmの速さで引き上げたところ、基板表面に厚さ10μm程度のGaN結晶26が均一にエピタキシャル成長した。

#### <実施例2>

実施例1の方法において、第3図のように基板25の表面とBi-Ga液21の表面の角度を135°としたところ、エピタキシャル成長GaN層26の厚さは、20μm近いものが得られた。基板表

面とBi-Ga液表面の角度は実施例1の90°の場合より大きくとった方が、厚いGaN結晶が得られ有利であり、特に135°の場合が最も良い結果が得られた。

#### <実施例3>

第1図において、Bi-Ga液3を入れたるつぼ2をカーボン製とし、外部から高周波加熱を行つてGaNのエピタキシャル成長を行うことができた。このときけ、成長後の熱履歴を改善することができ、結晶性のよいものが得られた。

以上のように本発明は、これまで十分な成功をおさめていなかったGaNの液相成長を可能とする新規な方法を提供するもので、ビスマス-ガリウム溶媒の表面でのNH<sub>3</sub>との反応でGaNを基板表面で成長させ、かつ基板の移動をさせることにより、一定の条件でGaN成長を行なえるとともに、全面に均一なエピタキシャル成長が可能であり、また装置としては、気相成長より簡易で、しかも反応性の強いHClなどのガスを使用しないですむなどの利点がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

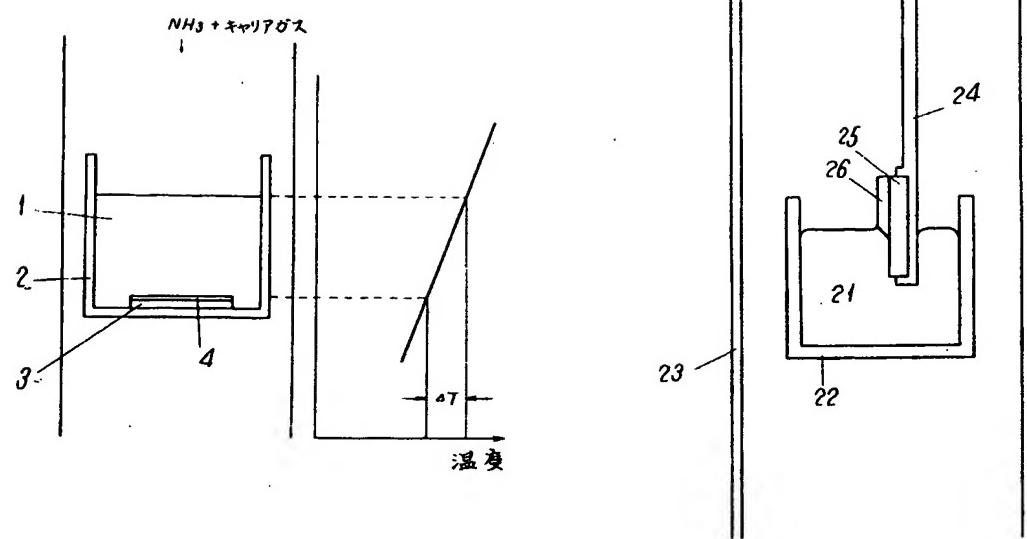
第1図は温度勾配によるGaN液相成長方法を示す模式図、第2図および第3図は本発明の窒化ガリウム成長方法を示す模式図である。

1.21 …… ビスマス-ガリウム溶媒、24 …… ウェハー-ホルダー、3・25 …… 基板、4・26 …… エピタキシャル成長結晶。

代理人の氏名 弁理士 中尾敏男 ほか1名

第 2 図

第 1 図



第 3 図

